

Verfahren zur Entfernung von Nitrokresolen aus Abwasser der Mononitrotoluolherstellung und zur weiteren Verwendung des Extraktes

1AP9 Rec'd PCT/PTO 22 MAR 2006

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Nitrokresolen aus dem Abwasser der Mononitrotoluolherstellung durch Extraktion und zur weiteren Verwendung des Extraktes in der Dinitrotoluolproduktion.

- 10 US-A-4597875 beschreibt die Behandlung von Abwasser der Dinitrotoluolproduktion mit Schwefelsäure, wobei die im Abwasser enthaltenen Di- und Trinitrokresole als Flüssigkeit abgeschieden und durch Verbrennung entsorgt werden. Für die Behandlung des Abwassers der Mononitrotoluolproduktion ist dieses Verfahren wenig geeignet, da unter analogen Bedingungen beim Ansäuern des Abwassers der Mononitrotoluolproduktion die enthaltenen Nitrokresole als sehr fein verteilter, fester Niederschlag ausfallen, wobei der Niederschlag sich schlecht von der wässrigen Phase abtrennen lässt. Wegen des anhaftenden Restwassers ist der abgetrennte feste Niederschlag in einem kontinuierlichen Verfahren auch schlecht handhabbar.
- 15 20 Nitrotoluol wird im technischen Maßstab durch Einwirkung eines Salpeter-Schwefelsäure-Gemisches auf Toluol hergestellt. Hierbei entstehen neben den gewünschten Mononitrotoluolisomeren durch oxidative Einwirkung auf das Toluol auch verschiedene Nitrokresolverbindungen als unerwünschte Nebenprodukte in Anteilen von weniger als ein Prozent. Ihre Entfernung aus dem Reaktionsprodukt ist vor dessen weiterer 25 Verwendung, wie z.B. der Isomerentrennung durch Destillation oder Schmelzkristallisation, unbedingt notwendig.

- Zur Entfernung der Nitrokresole aus dem Rohprodukt wird dieses üblicherweise zuerst mit Wasser zur Entfernung von Säurespuren und nachfolgend mit einer basischen 30 Lösung, wie z.B. verdünnter Natronlauge, Sodalösung oder Ammoniaklösung, gewaschen. Dabei gehen die relativ sauren Nitrokresole als Natriumnitrokresolate fast vollständig in die wässrige Phase über. Nach der Phasentrennung erhält man das sogenannte Mononitrotoluol-Abwasser, nachfolgend als MNT-Abwasser bezeichnet.
- 35 Um den MNT-Abwasserstrom einer kontinuierlich betriebenen Anlage für die Einleitung in ein als Vorfluter benutztes Gewässer vorzubereiten, wird das MNT-Abwasser einer biologischen Abwasserbehandlung unterzogen. Die im MNT-Abwasser enthaltenen Nitrokresole haben sich als biologisch schwer abbaubar erwiesen.
- 40 Daraus ergibt sich die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, das die Nitrokresole nahezu vollständig aus dem MNT-Abwasser entfernt und erlaubt, die abgetrennten Nitrokresole in einer einfachen und wirtschaftlich vertretbaren Weise zu beseitigen bzw. einer weiteren Verwendung zuzuführen.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass das alkalische Abwasser der MNT-Herstellung mit Säuren auf einen pH-Wert von höchstens 3 angesäuert wird und die Nitrokresole mit einem Extraktionsmittel, vorteilhafterweise mit Toluol, o-, m-, p-Nitrotoluol oder deren Gemischen, extrahiert werden.

Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Entfernung von Nitrokresolen aus Abwasser der Mononitrotoluolherstellung, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das alkalische Abwasser der Mononitrotoluolherstellung mit Säuren auf einen pH-Wert von höchstens 3 angesäuert wird und die Nitrokresole mit einem Extraktionsmittel behandelt werden.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin die Herstellung von Dinitrotoluol durch Verwendung der nitrokresolhaltigen Extrakte als Einsatzstoff.

Es wurde ein Verfahren gefunden, bei dem das Ansäuern des alkalischen MNT-Abwassers mit einer Extraktion unter Verwendung eines geeigneten flüssigen Extraktionsmittels kombiniert wird, wobei der erhaltene, nitrokresolhaltige Extrakt der Dinitrotoluolproduktion als Seitenstrom zugeführt werden kann.

Zum Ansäuern des alkalischen MNT-Abwassers werden vorteilhafterweise Säuren mit einem pK_s -Wert von höchstens 2, vorzugsweise unter 1, eingesetzt. Das sind insbesondere Mineralsäuren, wie beispielsweise Schwefelsäure und Salpetersäure. Besonders bevorzugt werden Schwefelsäure oder Salpetersäure oder deren Gemische eingesetzt.

Die Menge der Säure wird erfindungsgemäß so gewählt, dass das Abwasser nach dem Ansäuern einen pH-Wert von höchstens 3, vorteilhafterweise einen pH-Wert von höchstens 2 aufweist.

Die Extraktion erfolgt unter Verwendung eines geeigneten flüssigen Extraktionsmittels. Im Hinblick auf die Weiterverwendung des nitrokresolhaltigen Extraktes in der Dinitrotoluolproduktion werden als Extraktionsmittel vorzugsweise Toluol oder bei Prozesstemperatur der Extraktion flüssige Mononitrotoluole (o-, m-, p-Nitrotoluol) oder deren Isomerengemische oder Gemische aus Toluol und Mononitrotoluolisomeren verwendet.

Zur Erreichung des erfindungsgemäßen Zweckes sind als Extraktionsmittel aber auch andere, in Wasser schlecht lösliche, organische, bei Prozesstemperatur flüssige Stoffe, wie beispielsweise Benzol, Xylole, n- und iso-Alkane oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff oder Methylenchlorid, verwendbar.

Das Volumenverhältnis des zu extrahierenden Abwassers zum Extraktionsmittel sollte vorteilhafterweise 1 zu 1 bis 50 zu 1. Vorzugsweise wird gearbeitet bei einem Verhältnis von 2 zu 1 bis 10 zu 1. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt bei einem Verhältnis von 2 zu 1 bis 5 zu 1.

5

Im Hinblick auf die Weiterverwendung des nitrokresolhaltigen Extraktes in der Dinitrotoluolproduktion werden als Extraktionsmittel vorzugsweise Toluol oder bei Prozesstemperatur der Extraktion flüssige Mononitrotoluole (o-, m-, p-Nitrotoluol) oder deren Isomerengemische oder Gemische aus Toluol und Mononitrotoluolisomeren ver-

10 wendet.

Als Extraktionstemperatur wird vorteilhafterweise etwa die Temperatur gewählt, bei der das MNT-Abwasser aus der vorhergehenden Wäsche anfällt. Der bevorzugte Temperaturbereich liegt zwischen 25 und 60°C, insbesondere zwischen 30 und 55°C.

15

Die Reihenfolge der Dosierung von Säure und Extraktionsmittel zum Abwasser ist beliebig. Nach der Zugabe beider Komponenten ist ein intensives Vermischen der organischen und wässrigen Phasen vorzunehmen, um den Stoffübergang der Nitrokresole in die organische Phase zu erreichen. Geeignete Apparate hierfür sind

20 beispielsweise Rührkessel, Gegenstromkolonnen oder statische Mischer. Die anschließende Phasentrennung erfolgt vorteilhafterweise in statischen Separatoren durch die natürliche Schwerkraft oder in dynamischen Separatoren (Zentrifugen).

Der nitrokresolhaltige Extrakt enthält dabei vorwiegend Dinitrokresol, aber auch

25 geringe Mengen an Mono- und Trinitrokresolen.

Es ist ein besonderer Vorteil dieses Verfahrens, dass die extrahierten Nitrokresole durch Einschleusen der nitrokresolhaltigen Extrakte in einen Prozess der Herstellung von Dinitrotoluol weiterverwendet werden können. Dabei wird überraschenderweise

30 der größte Teil der extrahierten Nitrokresole abgebaut. Es wäre zu erwarten gewesen, dass durch die Mitverwendung des Extraktes der Gesamtgehalt an Nitrokresolen im DNT-Abwasser deutlich ansteige.

Es ist prinzipiell unerheblich, ob die Extrakte als Teilstrom der Prozessstufe der

35 Mononitrierung des Toluols oder der Prozessstufe der Dinitrierung zugegeben werden. Vorzugsweise wird, insbesondere bei Verwendung von Toluol als Extraktionsmittel, der erhaltene Extrakt der Prozessstufe der Mononitrierung des Toluols zugegeben. Bei Verwendung von Nitrotoluol als Extraktionsmittel ist die Zugabe zur Prozessstufe der Dinitrierung bevorzugt.

40

- Die dem Prozess der Herstellung von Dinitrotoluol durch die Zugabe der Extrakte zugefügte Menge an Nitrokresolen liegt vorzugsweise zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,05 und 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des erzeugten Dinitrotoluols. Bei Einhaltung dieser Grenzen wird keine signifikante Verschlechterung der Qualität des Dinitrotoluols und keine wesentliche negative Beeinflussung der Entsorgung des Prozessabwassers der Dinitrotoluolherstellung beobachtet.

Der Vorteil des gefundenen Verfahrens besteht somit in der kostengünstigen Entfernung der Nitrokresole aus dem Abwasser der Mononitrotoluolherstellung und deren einfacher Beseitigung. Vorteilhaft ist weiterhin, dass die Nitrokresole fast quantitativ entfernt werden, kein gesonderter Verfahrensschritt zu deren Entsorgung benötigt wird und dass keine zusätzliche Wärmeenergie zu- oder abgeführt werden muss.

Die Erfindung wird in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne jedoch hierdurch eine entsprechende Eingrenzung vorzunehmen.

Beispiel 1

Extraktion von MNT-Abwasser mit Toluol im Verhältnis 10 : 1

In einem Rundkolben mit Rührer und Tropftrichter wurden 1 l alkalisches MNT-Abwasser mit einem Gehalt von 2620 mg/l Dinitrokresolen mit 0,1 l Toluol intensiv vermischt. Um einen pH-Wert von ca. 2 einzustellen, wurden 7 ml 93 %ige Schwefelsäure zugetropft. Anschließend wurde noch 30 Minuten gerührt. Nach Abstellen des Rührers wurde die vollständige Phasentrennung abgewartet. Das so behandelte MNT-Abwasser als wässrige Phase wies noch einen Restgehalt an Dinitrokresolen von 46 mg/l auf.

Beispiel 2

Extraktion von MNT-Abwasser mit Mononitrotoluol im Verhältnis 10 : 1

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurden die 0,1 l Toluol durch 0,1 l eines technisch hergestellten Isomerengemisches der drei Mononitrotoluole ersetzt. Das so behandelte MNT-Abwasser als wässrige Phase wies noch einen Restgehalt an Dinitrokresolen von 32 mg/l auf.

35

Beispiel 3

Extraktion von MNT-Abwasser mit Mononitrotoluol im Verhältnis 3 : 1

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurden die 0,1 l Toluol durch 0,33 l eines technisch hergestellten Isomerengemisches der drei Mononitrotoluole ersetzt. Das so behandelte MNT-Abwasser als wässrige Phase wies noch einen Restgehalt an Dinitrokresolen von 8 mg/l auf.

Beispiel 4**Nitrierung von Toluol zu Dinitrotoluol unter Zusatz von dinitrokresolhaltigem Toluol**

- 5 In einem 0,5 l-Vierhalskolben mit Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer wurden einem Gemisch aus 65 g Toluol mit 99,8 %iger Reinheit und 4 g dinitrokresolhaltiges Toluol (organische Phase aus Beispiel 1) vorgelegt, wobei im Toluol ca. 120 mg Dinitrokresole enthalten waren. 167 g einer Nitriersäure, bestehend aus 53 Masse-% 96 %iger Schwefelsäure, 40 Masse-% 98 %iger Salpetersäure und
- 10 7 Masse-% Wasser, wurden langsam unter Kühlen zugetropft, ohne dass die Temperatur im Reaktionsgemisch 45°C überstieg. Nach Dosierende wurde 1 Stunde bei 35°C nachgerührt. Nach der Phasentrennung bei Raumtemperatur wurden das entstandene Mononitrotoluol als organische Phase in einen 0,5 l-Vierhalskolben mit Rührer, Rückflusskühler, Tropftrichter und Thermometer überführt und 125 g einer Nitriersäure,
- 15 bestehend aus 71 Masse-% 96 %iger Schwefelsäure und 29 Masse-% 98 %iger Salpetersäure, langsam unter Kühlen zugetropft, ohne dass die Temperatur im Reaktionsgemisch 60°C überstieg. Nach Dosierende wurde 1 Stunde bei 60°C nachgerührt. Nach der Phasentrennung bei 60°C wurde das entstandene Dinitrotoluol als organische Phase zweimal durch intensives Rühren mit 100 ml destilliertem Wasser
- 20 und anschließender Phasentrennung bei 60°C gewaschen. Zur Entfernung der Dinitrokresole wurde das gewaschene Dinitrotoluol mit 100 ml einer 5 %igen Sodalösung 15 Minuten bei 60°C intensiv verrührt. Nach der Phasentrennung bei 60°C wurde in der Sodalösung (wässrige Phase) ein Dinitrokresolgehalt von 582 mg/l bestimmt.

25 Beispiel 5 - Vergleichsbeispiel:**Nitrierung von Toluol zu Dinitrotoluol ohne Zusatz von dinitrokresolhaltigem Toluol**

Es wurde wie in Beispiel 4 verfahren, jedoch wurde statt des Gemisches aus 65 g Toluol mit 99,8 %iger Reinheit und 4 g dinitrokresolhaltigen Toluols als Einsatzstoff jetzt 69 g Toluol mit 99,8 %iger Reinheit verwendet. Nach der Phasentrennung bei 60°C wurde in der Sodalösung (wässrige Phase) ein Dinitrokresolgehalt von 572 mg/l bestimmt.

Das Vergleichsbeispiel zeigt, dass durch die Mitverwendung von dinitrokresolhaltigem Toluol im Beispiel 4 keine nennenswerte Erhöhung der Dinitrokresole im Dinitrotoluol entsteht.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Nitrokresolen aus Abwasser der Mononitrotoluolherstellung, dadurch gekennzeichnet, dass das alkalische Abwasser der Mononitrotoluolherstellung mit Säuren auf einen pH-Wert von höchstens 3 angesäuert wird und die Nitrokresole mit einem Extraktionsmittel behandelt werden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Säuren mit einem pK_s-Wert von höchstens 2 eingesetzt werden.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Mineralsäuren eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitrokresole mit Toluol, o-, m-, p-Nitrotoluol oder deren Gemischen extrahiert werden.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumenverhältnis des zu extrahierenden Abwassers zum Extraktionsmittel 1 zu 1 bis 50 zu 1 beträgt.
6. Verwendung der nitrokresolhaltigen Extrakte als Einsatzstoff bei der Herstellung von Dinitrotoluol.
- 25 7. Verfahren zur Herstellung von Dinitrotoluol, dadurch gekennzeichnet, dass nitrokresolhaltige Extrakte, erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 5, als Einsatzstoff mitverwendet werden.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die nitrokresolhaltigen Extrakte als Teilstrom der Prozessstufe der Mononitrierung des Toluols zugegeben werden.
- 30 9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die nitrokresolhaltigen Extrakte als Teilstrom der Prozessstufe der Dinitrierung zugegeben werden.
- 35 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die durch die Zugabe der Extrakte zugefügte Menge an Nitrokresolen 0,01 und 1 Gew.-%, bezogen auf die Menge des erzeugten Dinitrotoluols, beträgt.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07C205/06 C07C201/16 C02F1/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C07C C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BIOSIS, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 257 986 A (MILLIGAN BARTON ET AL) 24 March 1981 (1981-03-24) the whole document -----	6-10
X	US 4 986 917 A (ADAMS EARL G ET AL) 22 January 1991 (1991-01-22) claims 1-17; example 1 -----	1-5
A	US 6 583 327 B2 (WEBER HANS-MARTIN ET AL) 24 June 2003 (2003-06-24) claims 1-11; example 2 -----	6-10
A	US 4 604 214 A (ALBANESE THOMAS A ET AL) 5 August 1986 (1986-08-05) claims 1-10; examples 1,2 ----- -/-	1-5

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

21 January 2005

28/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glod, G

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 597 875 A (SAWICKI JOHN E ET AL) 1 July 1986 (1986-07-01) cited in the application claims 1-7; examples 1,2 -----	1-5

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4257986	A	24-03-1981	NONE			
US 4986917	A	22-01-1991	NONE			
US 6583327	B2	11-07-2002	DE AT CA CN CZ DE EP JP PL US	10055359 C1 262504 T 2361209 A1 1353105 A 20013995 A3 50101751 D1 1205468 A1 2002155032 A 350532 A1 2002091290 A1		28-03-2002 15-04-2004 08-05-2002 12-06-2002 12-06-2002 29-04-2004 15-05-2002 28-05-2002 20-05-2002 11-07-2002
US 4604214	A	05-08-1986	NONE			
US 4597875	A	01-07-1986	NONE			

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C07C205/06 C07C201/16 C02F1/26

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, BIOSIS, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 257 986 A (MILLIGAN BARTON ET AL) 24. März 1981 (1981-03-24) das ganze Dokument	6-10
X	US 4 986 917 A (ADAMS EARL G ET AL) 22. Januar 1991 (1991-01-22) Ansprüche 1-17; Beispiel 1	1-5
A	US 6 583 327 B2 (WEBER HANS-MARTIN ET AL) 24. Juni 2003 (2003-06-24) Ansprüche 1-11; Beispiel 2	6-10
A	US 4 604 214 A (ALBANESE THOMAS A ET AL) 5. August 1986 (1986-08-05) Ansprüche 1-10; Beispiele 1,2	1-5
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
21. Januar 2005	28/01/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Glod, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der In Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 597 875 A (SAWICKI JOHN E ET AL) 1. Juli 1986 (1986-07-01) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-7; Beispiele 1,2 -----	1-5

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4257986	A	24-03-1981	KEINE	
US 4986917	A	22-01-1991	KEINE	
US 6583327	B2	11-07-2002	DE 10055359 C1 AT 262504 T CA 2361209 A1 CN 1353105 A CZ 20013995 A3 DE 50101751 D1 EP 1205468 A1 JP 2002155032 A PL 350532 A1 US 2002091290 A1	28-03-2002 15-04-2004 08-05-2002 12-06-2002 12-06-2002 29-04-2004 15-05-2002 28-05-2002 20-05-2002 11-07-2002
US 4604214	A	05-08-1986	KEINE	
US 4597875	A	01-07-1986	KEINE	